

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 11/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/23520 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1993 (25.11.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01151 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 1993 (11.05.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 16 629.2 20. Mai 1992 (20.05.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN- KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILMS, Elmar [DE/DE]; Melfanderstraße 22, D-4047 Dormagen 2 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ANIONIC TENSIDE-CONTAINING WASHING AND CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ANIONTENSIDHALTIGER WASCH- UND REINIGUNGS-
MITTEL

(57) Abstract

In the production of anionic tenside-containing washing and cleaning agents by granulation in a mixer into which a solid is inserted, undesired reaction heat, discoloration and softening of the mixture can occur if the solid is alkaline and an anionic tenside in active form is added thereto. These drawbacks can be prevented by (a) the separate production of an anionic tenside-containing mixture which will flow and can be pumped at down to at least 20 °C by the partial to complete neutralisation of one or more anionic tensides in their acid form with a basically acting inorganic or organic neutralising agent, (b) adding this anionic tenside-containing mixture to a solid or mixture of solids inserted in a mixer and (c) granulating the components to form a pourable granulate. With full neutralisation in step (a), an organic neutralising medium is added, with partial neutralisation in step (a), a basically acting solid or the solid mixture in step (b) contains one or more basically acting solids and the basically acting solid or solids are present at least in such quantities as to ensure the complete neutralisation of the anionic tensides in their acid form.

(57) Zusammenfassung Bei der Herstellung von aniontensidhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln durch Granulierung in einem Mischer, wobei in dem Mischer ein Feststoff vorgelegt wird, kann es zu unerwünschten Wärmetönungen, Verflüchtungen und Erweichungen der Mischung kommen, wenn der Feststoff alkalisch ist und ein Aniontensid in Säureform zu diesem Feststoff hinzugegeben wird. Diese Nachteile können durch (a) separates Herstellen einer aniontensidhaltigen Mischung, welche bis mindestens 20 °C fließ- und pumpfähig ist, durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium, (b) Zugabe dieser aniontensidhaltigen Mischung zu einem in einem Mischer vorgelegten Feststoff oder einer Feststoffmischung und (c) Granulierung der Bestandteile zu einem schütt- und rieselfähigen Granulat vermieden werden, wobei im Fall der vollständigen Neutralisation im Schritt (a) ein organisches Neutralisationsmedium eingesetzt wird, im Fall der teilweisen Neutralisation im Schritt (a) ein anorganisches oder organisches Neutralisationsmedium eingesetzt wird und der vorgelegte Feststoff im Schritt (b) im Fall der teilweisen Neutralisation im Schritt (a) ein basisch wirkender Feststoff ist bzw. die Feststoffmischung im Schritt (b) eine oder mehrere basisch wirkende Feststoffe enthält und der basisch wirkende Feststoff bzw. die basisch wirkende Feststoffe mindestens in den Mengen vorliegen, daß eine vollständige Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform gewährleistet ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	MR Mauritien
AU Australien	GA Gabon	MW Malawi
BB Barbados	GR Vereinigtes Königreich	NL Niederlande
BE Belgien	GN Guinea	NO Norwegen
BF Burkina Faso	GR Griechenland	NZ Neuseeland
BG Bulgarien	HU Ungarn	PL Polen
BJ Botsuwa	IE Irland	PT Portugal
BR Brasilien	IT Italien	RO Rumänien
CA Kanada	JP Japan	RU Russische Föderation
CF Zentralafrikanische Republik	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SD Sudan
CG Kongo	KR Republik Korea	SE Schweden
CH Schweiz	KZ Kasachstan	SK Slowakische Republik
CI Côte d'Ivoire	LI Liechtenstein	SN Senegal
CM Kamerun	LS Lesotho	SU Sowjet Union
CS Tschechoslowakei	LU Luxemburg	TD Tschad
CZ Tschechische Republik	MC Monaco	TG Togo
DE Deutschland	MG Madagaskar	UA Ukraine
DK Dänemark	ML Mali	US Vereinigte Staaten von Amerika
ES Spanien	MN Mongolei	VN Vietnam
FI Finnland		

"Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger Wasch- und Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aniontensidhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln sowie aniontensidhaltige und aniontensidhaltige Wasch- und Reinigungsmittel.

Bei der Herstellung synthetischer, anionischer Tenside werden die Tenside häufig in ihrer Säureform erhalten; diese freien Säuren werden dann in wäßriger Lösung mit wäßrigen Neutralisationsmitteln oder trockenen Neutralisationsmitteln in ihre waschaktiven Salze überführt. Die wäßrige Neutralisation besitzt den Nachteil, daß entweder die Mischungen im allgemeinen erst getrocknet werden müssen, um sie in festen Wasch- und Reinigungsmitteln, die durch Granulierung erhalten werden, einsetzen zu können oder die fertigen Granulate getrocknet werden müssen. In jüngerer Zeit wurde daher wiederholt vorgeschlagen, die Tenside in ihrer Säureform durch eine nahezu wasserfreie Neutralisation, durch den Einsatz fester alkalischer Verbindungen, insbesondere durch Natriumcarbonat, in ihre waschaktive Form zu überführen. Dabei entsteht jedoch eine starke Wärmetönung, die zu Verfärbungen des Tensids, zu einer unerwünschten Erweichung der Mischung und dadurch zu Verklebungen und Verbackungen führen kann. Deshalb schlägt die deutsche Patentanmeldung DE 22 03 552 vor, daß während der Zugabe der Säure zu einem Überschuß eines gepulverten Neutralisationsmittels und der anschließenden Granulierung in einem Mischer ein Gas durch die Mischung geblasen wird, das zumindest einen Teil des durch die Neutralisation entstandenen Wassers aus der Reaktionszone transportiert.

Die europäische Patentanmeldung EP 352 135 schlägt hingegen ein Verfahren vor, wobei die Aniontenside in ihrer Säureform in einem Mischer mit einem alkalischen Feststoff, der im Überschuß vorliegt, neutralisiert werden, wobei der alkalische Feststoff in dem Mischer vorgelegt und das Aniontensid in Säureform langsam zugegeben wird. Während der Neutralisationsreaktion soll die Temperatur 55 °C nicht überschreiten. Die Wärmetönung der Neutralisationsreaktion ist jedoch in einigen Fällen so stark, daß eine normale Kühlung des Reaktormantels mit Wasser nicht ausreicht, sondern daß der Mantel mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden muß, um eine Agglomeration und eine Klumpenbildung zu verhindern.

...

Es bestand die Aufgabe, ein einfaches Verfahren zu entwickeln, das die genannten Nachteile nicht aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger Wasch- und Reinigungsmittel durch Granulierung in einem Mischer, wobei in dem Mischer ein Feststoff vorgelegt wird, gekennzeichnet durch

- (a) separates Herstellen einer aniontensidhaltigen Mischung, welche bis mindestens 20 °C fließ- und pumpfähig ist, durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium,
- (b) Zugabe dieser aniontensidhaltigen Mischung zu einem in einem Mischer vorgelegten Feststoff oder einer Feststoffmischung und
- (c) Granulierung der Bestandteile zu einem schütt- und rieselfähigen Granulat,

wobei im Fall der vollständigen Neutralisation im Schritt (a) ein organisches Neutralisationsmedium eingesetzt wird, im Fall der teilweisen Neutralisation im Schritt (a) ein anorganisches oder organisches Neutralisationsmedium eingesetzt wird und der vorgelegte Feststoff im Schritt (b) im Fall der teilweisen Neutralisation im Schritt (a) ein basisch wirkender Feststoff ist bzw. die Feststoffmischung im Schritt (b) einen oder mehrere basisch wirkende Feststoffe enthält und der basisch wirkende Feststoff bzw. die basisch wirkenden Feststoffe mindestens in den Mengen vorliegen, daß eine vollständige Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform gewährleistet ist.

Die Herstellung der aniontensidhaltigen Mischung, welche die Neutralisation oder die Teilneutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform umfaßt, kann in üblichen Mischern oder Rührkesseln erfolgen. Als organisches Neutralisationsmedium kommen im Prinzip alle basisch wirkenden organischen Substanzen, die vorzugsweise übliche Bestandteile fester oder flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel sind, in Betracht. Mit Vorteil werden dabei flüssige organische Neutralisationsmedien eingesetzt, insbesondere wenn eine vollständige Neutralisation im Schritt (a) durchgeführt wird. Dabei kann das Neutralisationsmedium vorgelegt und das Aniontensid in Säureform

bzw. die Aniontenside in Säureform hinzugegeben werden oder umgekehrt. Bevorzugte flüssige organische Neutralisationsmedien sind Amine, insbesondere Dimethylamin sowie Mono-, Di- und Triethanolamin.

Als Aniontenside kommen die bekannten Sulfonate und Sulfate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen in Betracht. Vorzugsweise werden in der Ausführungsform der vollständigen Neutralisation Sulfofettsäuren und Fettsäuren in ihre Aniontenside überführt. Insbesondere ist der Einsatz von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit C₈-C₁₈-Kettenlängen in Form ihrer Gemische und/oder der α -Sulfofettsäuren gesättigter C₈-C₁₈-Fettsäuren bevorzugt. Mit besonderem Vorteil können auch Mischungen der genannten Fettsäuren und α -Sulfofettsäuren mit weiteren Sulfonsäuren oder Alkylschwefelsäuren, beispielsweise Alkylbenzolsulfonsäuren und Fettalkylschwefelsäuren, eingesetzt werden. Das Mischungsverhältnis zwischen dem vorzugsweise im Überschuß vorgelegten, flüssigen und organischen Neutralisationsmedium und den Aniontensiden in ihrer Säureform ist in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Aniontenside in ihrer Säureform vorzugsweise so zu bestimmen, daß nach der vollständigen Neutralisation eine Flüssigphase erhalten wird, die noch zwischen 5 und 20 °C, insbesondere zwischen 8 und 15 °C fließ- und pumpfähig ist. Die Fließ- und Pumpfähigkeit derartiger Mischungen ist normalerweise in einem Viskositätsbereich der Mischung bei 1 bis 200 000 mPas (20 °C) gewährleistet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung der aniontensidhaltigen Mischung im Schritt (a) zunächst eine Mischung aus ethoxylierten Niotensiden und Aniontensiden in ihrer Säureform hergestellt, wobei vorzugsweise die ethoxylierten Niotenside vorgelegt und die Aniontenside in Säureform hinzugegeben werden.

Die ethoxylierten Niotenside leiten sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen

nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wie z. B. Kokos-, Talgfett oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (Narrow range ethoxylates, NRE) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₉-C₁₁-Oxoalkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO und insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO.

Als Aniontenside in ihrer Säureform eignen sich die bereits obengenannten Fettsäuren und Sulfofettsäuren sowie weitere Sulfonsäuren und Alkylschwefelsäuren. Als Aniontenside in ihrer Säureform vom Sulfonsäuretyp kommen Alkylbenzolsulfonsäuren (C₉-C₁₅-Alkyl), Olefinsulfonsäuren, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonsäuren sowie die Sulfonsäuren, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonsäuren, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung und Sulfoxidation und durch eine anschließende Hydrolyse bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von α -Sulfofettsäuren, z. B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Geeignete Alkylschwefelsäuren sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen; Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Insbesondere ist es bevorzugt, mindestens zwei der genannten Aniontenside in ihrer Säureform, beispielsweise Fettsäure und Alkylbenzolsulfonsäure oder Fettsäure und Sulfofettsäuren von gesättigten

und/oder ungesättigten Fettsäuren bzw. Sulfofettsäurealkylester gesättigter und/oder ungesättigter Fettsäuren, einzusetzen. Dabei ist es von besonderem Vorteil, wenn zunächst die Fettsäuren zu dem vorgelegten ethoxylierten Niotensid und anschließend die weiteren sulfierten Aniontenside in ihrer Säureform hinzugegeben werden.

Diese Mischung aus Aniontensid in Säureform und ethoxylierten Niotensiden kann in einem breiten Gewichtsverhältnis, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis Aniontensid in Säureform zu ethoxyliertem Niotensid von 1 : 0,5 bis 1 : 30, insbesondere bis 1 : 20, hergestellt werden. Dabei werden vorteilhafterweise im Fall der vollständigen Neutralisation im Schritt (a) Mischungen eingesetzt, in denen das Gewichtsverhältnis Aniontensid in Säureform zu ethoxyliertem Niotensid kleiner als 1, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 20 und insbesondere kleiner als 1 : 5 ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die aniontensidhaltige Mischung im Schritt (a) durch teilweise Neutralisation einer Mischung aus einem oder mehreren Aniontensiden in Säureform und ethoxylierten Niotensiden mit einem festen oder flüssigen, basisch wirkenden Neutralisationsmedium hergestellt. Dabei ist der Einsatz eines anorganischen Neutralisationsmediums bevorzugt.

Insbesondere ist bei der teilweisen Neutralisation ein Verfahren bevorzugt, bei dem im Schritt (a) eine aniontensidhaltige Mischung hergestellt wird, die 60 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Aniontensid in Säureform und 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Aniontensid, jeweils bezogen auf die Menge des ursprünglich eingesetzten Aniontensids in Säureform, enthält, wobei die aniontensidhaltige Mischung bei Temperaturen zwischen 5 und 20 °C, insbesondere zwischen 8 und 15 °C, noch fließ- und pumpfähig ist.

Das vorzugsweise anorganische Neutralisationsmedium kann in fester Form oder in Form einer wäßrigen Lösung zu der Mischung hinzugegeben werden. Vorzugsweise wird als anorganisches Neutralisationsmedium festes Natriumhydroxid oder eine wäßrige Natriumhydroxidlösung, insbesondere eine konzentrierte, 40 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung

eingesetzt. Der maximal einsetzbare Wassergehalt ist dabei abhängig von der Art und der Menge des eingesetzten Niotensids. Der Wassergehalt soll auf jeden Fall so niedrig sein, daß im Schritt (a) keine Gelierung auftritt.

Auch die nach dieser bevorzugten Ausführungsform hergestellten aniontensidhaltigen Mischungen sind vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 5 und 20 °C, insbesondere zwischen 8 und 15 °C, fließ- und pumpfähig.

Falls gewünscht, kann die aniontensidhaltige Mischung zusätzliche Feststoffe, die vorzugsweise vor der Neutralisation bzw. der Teilneutralisation hinzugegeben werden, und/oder weitere Flüssigkomponenten, die vor und nach der Neutralisation bzw. der Teilneutralisation hinzugegeben werden, enthalten. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der aniontensidhaltigen Mischung sind beispielsweise optische Aufheller, Duftstoffe sowie weitere Kleinkomponenten, die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

Falls gewünscht oder zur Einstellung der Fließ- und Pumpfähigkeit erforderlich, kann die aniontensidhaltige Mischung zusätzliche Flüssiganteile, die übliche Bestandteile von flüssigen oder festen Wasch- und Reinigungsmitteln sind, enthalten. Dabei kommen vor allem niedere, vorzugsweise monofunktionelle oder multifunktionelle C₁-C₄-Alkohole wie Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin oder Mischungen aus diesen, aber auch Alkylenglykolmonoalkylether und Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse von vorzugsweise 200 bis 2000 und insbesondere von 200 bis 600 in Betracht.

Die separat hergestellte aniontensidhaltige Mischung wird nun im Schritt (b) in einen handelsüblichen Mischer, beispielsweise in einen Lödige-Mischer oder einen Drais-Mischer, gegeben, in dem ein Feststoff oder eine Feststoffmischung vorgelegt wurde. Dabei erfolgt die Zugabe der aniontensidhaltigen Mischung zur optimalen Verteilung vorzugsweise über Düsen. Die Zugabe kann aber auch manuell, durch Schütten erfolgen.

Der vorgelegte Feststoff bzw. die vorgelegte Feststoffmischung kann dabei im Falle einer vollständigen Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform im Schritt (a) neutral oder basisch wirkend sein. Es können dabei sprühgetrocknete Pulver, granuliert oder agglomerierte Partikel, aber auch Pulver eingesetzt werden, die durch einfaches Vermischen der einzelnen Pulverbestandteile erhalten werden. Im Falle einer teilweisen Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform im Schritt (a) ist es jedoch erforderlich, daß der im Schritt (b) vorgelegte Feststoff basisch wirkend ist bzw. die Feststoffmischung mindestens einen basisch wirkenden Feststoff enthält.

Der im Mischer vorgelegte Feststoff oder die Feststoffmischung besteht vorzugsweise mindestens aus einem alkalischen anorganischen Salz aus der Gruppe Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat und Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis $M_2O:SiO_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,0, wobei M vorzugsweise Natrium oder Kalium bedeutet. Dabei werden die alkalischen Salze in einer Menge vorgelegt, die größer ist als die zur Neutralisation der gegebenenfalls noch vorhandenen Aniontenside in ihrer Säureform erforderlichen Menge. Bevorzugt ist der Einsatz der Natriumsalze der anorganischen Feststoffe, insbesondere der Einsatz von Natriumcarbonat oder einer Mischung aus Natriumcarbonat und Natriummetasilikat und/oder Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ von 1 : 1,9 bis 1 : 3,5.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei im Schritt (b) eine Feststoffmischung vorgelegt, wobei die Mischung Alkalicarbonat oder eine Mischung aus Alkalicarbonat und Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 3,5 und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Feststoff, beispielsweise aus der Gruppe der Buildersubstanzen wie Phosphate, vorzugsweise Natriumtripolyphosphat, und Zeolithe, vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität, oder beispielsweise Sulfat, vorzugsweise aber solche Feststoffe enthält, die auch bei der Zugabe einer im Schritt (a) erhaltenen teilneutralisierten aniontensidhaltigen Mischung keine chemische Veränderung erfahren. Zu der letzteren Gruppe gehören auch einige übliche feste organische Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, beispielsweise Vergrauungsinhibitoren wie anionische und/oder nichtionische Cellulose-Derivate, insbesondere Carboxymethylcellulose

(CMC) und/oder Methylcellulose (MC), und Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Schaum-inhibitoren wie Silikone oder Paraffinöle auf granularen Trägern und Fettaalkylphosphorsäureestern.

Insbesondere ist im Falle einer vollständigen Neutralisation im Schritt (a) der Einsatz einer alkalischen Feststoffmischung im Schritt (b) bevorzugt, die 20 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% Natriumcarbonat, 30 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 32 bis 40 Gew.-% wasserhaltiges oder wasserfreies Natriummetasilikat und 25 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% Natriumtripolyphosphat und/oder Zeolith, jeweils bezogen auf die Feststoffmischung, enthält.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung und insbesondere bei einer im Schritt (a) durchgeführten Teilneutralisation wird nur ein Teil und vorteilhafterweise nur ein Teil der obengenannten Feststoffmischung, etwa 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 bis 60 Gew.-% der insgesamt vorhandenen Feststoffe im Schritt (b) vorgelegt.

Der Rest der Feststoffe wird erst im Anschluß an die Zugabe der anionensidhaltigen Mischung und nach der vollständigen Neutralisation der gegebenenfalls noch vorhandenen Anionenside in ihrer Säureform vorzugsweise portionsweise im Schritt (c) hinzugegeben. Insbesondere ist es bevorzugt, das durch Granulierung der Bestandteile erhaltene schütt- und rieselfähige, nicht zu Verklebungen neigende Granulat am Ende der Granulierung mit einem Teil des Tripolyphosphats und/oder des Zeoliths abzupudern.

Die separate Herstellung der anionensidhaltigen Mischung bietet den Vorteil, daß mindestens ein Teil der durch die Neutralisation hervorgerufenen Wärmeentwicklung im Schritt (a) entsteht, so daß die Wärmetönung im Schritt (b) geringer ist, wodurch Temperaturen oberhalb 40 °C, insbesondere oberhalb 35 °C, im Mischer vermieden werden. Dadurch kann sichergestellt werden, daß keine Verklumpungen und Verklebungen des Granulats auftreten. Gleichzeitig kann durch die geeignete Wahl an organischen flüssigen Bestandteilen der Gehalt an Wasser in der anionensidhaltigen Mischung so niedrig gehalten werden, daß nach der Granulierung kein abschließender Trocknungsschritt erforderlich ist.

...

Die erfindungsgemäß hergestellten Granulate sind schütt- und rieselfähig, nicht klebend, nahezu staubfrei und können mit flüssigen bis pastösen oder öligen Bestandteilen beaufschlagt werden.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Granulate mit nichtionischen Tensiden, vorzugsweise mit den obengenannten nichtionischen Tensiden beaufschlagt.

Herkömmliche Granulate des Standes der Technik können nicht oder nicht sofort mit der Menge an Niotensiden beaufschlagt werden, welche der theoretischen Aufnahmekapazität der Granulate entspricht. Sie verklumpen und verkleben bereits bei einer geringeren Menge und sind dann nicht mehr verarbeitbar. In einigen Fällen reicht eine gewisse Reifezeit aus, um die Verarbeitbarkeit der Granulate wiederherzustellen und gegebenenfalls sogar weitere Mengen an Niotensiden aufzubringen, bis die theoretische Aufnahmekapazität der Granulate erreicht ist.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Granulate direkt mit der Menge an Niotensiden beaufschlagt werden können, welche der theoretischen Aufnahmekapazität der Granulate entspricht, wobei die Verarbeitbarkeit der Granulate nicht beeinträchtigt wird.

Die granularen Wasch- und Reinigungsmittel, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, enthalten vorzugsweise bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie 50 bis 80 Gew.-% der in den Schritten (b) und (c) vorgelegten oder hinzugegebenen Feststoffe wie Natriumcarbonat, Natriumdisilikat und/oder Natriummetasilikat, Tripolyphosphat und/oder Zeolith und gegebenenfalls weitere Feststoffe wie Carboxymethylcellulose und Fettalkylphosphorsäureester. Dabei enthalten Waschmittel, die in gewerblichen Wäschereien eingesetzt werden, vorzugsweise bis 30 Gew.-% und insbesondere 0 bis 25 Gew.-% Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz. Der Anteil der ethoxylierten Niotenside im fertigen Granulat beträgt etwa bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 18 Gew.-% und insbesondere mehr als 10 Gew.-%. Der Anteil der übrigen Bestandteile einschließlich des nicht chemisch

gebundenen Wassers beträgt vorzugsweise maximal 5 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%. Falls gewünscht, können dem Granulat weitere Komponenten, beispielsweise Bleichmittel, Bleichaktivator oder Enzyme vorzugsweise in granulärer Form zugemischt werden. Das Schüttgewicht der Granulate liegt in bekannter Weise in Abhängigkeit des eingesetzten Mischers und Granulators und der Betriebsbedingungen des Mischers und Granulators im allgemeinen zwischen 400 und 1300 g/l, vorzugsweise zwischen 450 und 1100 g/l.

Beispiele

1. Beispiel: Herstellung der aniontensidhaltigen Mischungen

- a) In einem 300-l-Rührkessel wurden 208 kg Isotridecylalkohol mit 8 EO vorgelegt. Nacheinander wurden hierzu 20 kg C₈-C₁₈-Fettsäure und 57 kg C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäure unter Rühren hinzugegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3,5 kg Natriumhydroxidplättchen. Dies führte zu einer 34 %igen Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform.
- b) Es wurde eine Mischung wie unter a) angegeben hergestellt, jedoch mit 7 kg einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Natronlauge anstelle des festen Hydroxids.
- c) In einem 300-l-Rührkessel wurden Isotridecylalkohol mit 8 EO und C₈-C₁₈-Fettsäure und C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäure wie unter a) angegeben gemischt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 15 kg Monoethanolamin. Dies führte zu einer 100 %igen Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform.

2. Beispiel: Herstellung der staubfreien Granulate

In einem 1500-l-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden 105 kg Natriumcarbonat, 215 kg Natriummetasilikat (wasserfrei), 6,5 kg Carboxymethylcellulose und 10 kg C₁₂-C₁₈-Fettsäurephosphorsäureester vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 72 kg der gemäß Beispiel 1 a) bzw. 72 kg der gemäß Beispiel 1 b) bzw. 73 kg der gemäß Beispiel 1 c) hergestellten aniontensidhaltigen Mischung hinzugegeben und 3 Minuten bis zur vollständigen Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform gemischt. Dabei stieg die Temperatur nicht über 36 °C, im Fall c) war keine signifikante Temperaturerhöhung zu verzeichnen. Dann erfolgte die Zugabe von weiteren 60 kg Natriumcarbonat in 2 Portionen und abschließend die Zugabe von 182 kg Natriumtripolyphosphat. Es wurde solange granuliert, bis ein schütt- und rieselfähiges, nicht klebendes und staubfreies Produkt erhalten wurde. Das

...

- 12 -

Schüttgewicht der Granulate 2 a) und 2 b) betrug jeweils etwa 915 g/l, das Schüttgewicht des Granulats 2 c) betrug 904 g/l.

Korngrößenverteilung (Siebanalyse) des Granulats 2 a) in Gew.-% (die Verteilungen für die Granulate 2 b) und 2 c) unterschieden sich nicht wesentlich hiervon):

> 1,6 mm	> 0,8 mm	> 0,4 mm	> 0,2 mm	> 0,1 mm	< 0,1 mm
2,5	41,7	35,8	14,1	5,9	---

Der Anteil der Granulate mit einer Korngröße kleiner als 0,1 mm (Staubanteil) betrug 0 %.

3. Beispiel: Beaufschlagung mit Niotensiden

Das Granulat 2 a) wurde mit 30 kg C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO beaufschlagt. Es wurde ein staubfreies und nicht klebendes Granulat erhalten, das ein einheitlicheres Kornspektrum aufwies als das Granulat 2 a).

Korngrößenverteilung (Siebanalyse) in Gew.-% :

> 1,6 mm	> 0,8 mm	> 0,4 mm	> 0,2 mm	> 0,1 mm	< 0,1 mm
3,4	42,6	39,2	14,3	0,5	---

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger Wasch- und Reinigungsmittel durch Granulierung in einem Mischer, wobei in dem Mischer ein Feststoff vorgelegt wird, gekennzeichnet durch

- (a) separates Herstellen einer aniontensidhaltigen Mischung, welche bis mindestens 20 °C fließ- und pumpfähig ist, durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium,
- (b) Zugabe dieser aniontensidhaltigen Mischung zu einem in einem Mischer vorgelegten Feststoff oder einer Feststoffmischung und
- (c) Granulierung der Bestandteile zu einem schütt- und rieselfähigen Granulat,

wobei im Fall der vollständigen Neutralisation im Schritt (a) ein organisches Neutralisationsmedium eingesetzt wird, im Fall der teilweisen Neutralisation im Schritt (a) ein anorganisches oder organisches Neutralisationsmedium eingesetzt wird und der vorgelegte Feststoff im Schritt (b) im Fall der teilweisen Neutralisation im Schritt (a) ein basisch wirkender Feststoff ist bzw. die Feststoffmischung im Schritt (b) einen oder mehrere basisch wirkende Feststoffe enthält und der basisch wirkende Feststoff bzw. die basisch wirkenden Feststoffe mindestens in den Mengen vorliegen, daß eine vollständige Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform gewährleistet ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aniontensidhaltige Mischung im Schritt (a) durch vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem flüssigen, basisch wirkenden organischen Neutralisationsmedium, vorzugsweise einem Amin, insbesondere Dimethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Mischungen aus diesen, hergestellt wird.

...

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aniontensidhaltige Mischung im Schritt (a) durch die Neutralisation eines natürlichen C₈-C₁₈-Fettsäuregemisches mit Monoethanolamin oder Triethanolamin hergestellt wird, wobei das Mischungsverhältnis Aniontensid in Säureform : Mono- bzw. Triethanolamin so zu bestimmen ist, daß nach der vollständigen Neutralisation des Aniontensids in seiner Säureform eine Flüssigphase erhalten wird, die noch zwischen 5 und 20 °C, vorzugsweise zwischen 8 und 15 °C fließ- und pumpfähig ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der aniontensidhaltige Mischung im Schritt (a) zunächst eine Mischung aus ethoxylierten Niotensiden und Aniontensiden in ihrer Säureform hergestellt wird, wobei vorzugsweise die ethoxylierten Niotenside vorgelegt und die Aniontenside in ihrer Säureform hinzugegeben werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus Aniontensiden in ihrer Säureform und den ethoxylierten Niotensiden in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 30, vorzugsweise bis 1 : 20, hergestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle der vollständigen Neutralisation im Schritt (a) Mischungen eingesetzt werden, in denen das Gewichtsverhältnis Aniontensid in Säureform : ethoxyliertem Niotensid kleiner als 1, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 20 und insbesondere kleiner als 1 : 5 ist.
7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aniontensidhaltige Mischung im Schritt (a) durch teilweise Neutralisation einer Mischung aus einem oder mehreren Aniontensiden in Säureform und ethoxylierten Niotensiden mit einem festen oder flüssigen, basisch wirkenden, vorzugsweise anorganischen Neutralisationsmedium hergestellt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt (a) eine aniontensidhaltige Mischung hergestellt wird, die 60 bis 95

...

Gew.-% Aniontensid in Säureform und 5 bis 40 Gew.-% Aniontensid, jeweils bezogen auf die Menge des ursprünglich eingesetzten Aniontensids in Säureform, enthält, wobei die aniontensidhaltige Mischung bei Temperaturen zwischen 5 und 20 °C, vorzugsweise zwischen 8 und 15 °C fließ und pumpfähig ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Neutralisationsmedium festes Natriumhydroxid oder eine wäßrige Natriumhydroxidlösung, vorzugsweise eine konzentrierte wäßrige Natriumhydroxidlösung eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoff oder als Bestandteil der Feststoffmischung im Schritt (b) mindestens ein alkalisches anorganisches Salz aus der Gruppe Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat und Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis M_2O zu SiO_2 von 1 : 1 bis 1 : 4,0 eingesetzt wird, wobei M vorzugsweise Natrium oder Kalium bedeutet.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt (b) eine anorganische Feststoffmischung vorgelegt wird, wobei die Mischung Alkalicarbonat oder eine Mischung aus Alkalicarbonat und Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 3,5 und gegebenenfalls mindestens einen weiteren Feststoff, beispielsweise einen Feststoff aus der Gruppe der Bindersubstanzen, wie Phosphate, vorzugsweise Natriumtripolyphosphate, und Zeolith, oder Sulfat, vorzugsweise solche Feststoffe enthält, die bei der Zugabe einer im Schritt (a) erhaltenen teilneutralisierten aniontensidhaltigen Mischung keine chemische Veränderung erfahren.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil, etwa 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 bis 60 Gew.-% der insgesamt vorhandenen Feststoffe im Schritt (b) vorgelegt wird und der Rest der Feststoffe nach der vollständigen Neutralisation der im Schritt (b) gegebenenfalls noch vorhandenen Aniontenside in ihrer Säureform im Schritt (c) vorzugsweise portionsweise hinzugegeben wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat mit Niotensiden beaufschlagt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat mit der Menge an Niotensiden beaufschlagt wird, welche der theoretischen Aufnahmekapazität der Granulate entspricht, wobei die Verarbeitbarkeit der Granulate nicht beeinträchtigt wird.
15. Wasch- und Reinigungsmittel, erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie 50 bis 80 Gew.-% der in den Schritten (b) und (c) vorgelegten oder hinzugegebenen Feststoffe enthält, wobei der Anteil der ethoxylierten Niotenside etwa bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 18 Gew.-% und insbesondere mehr als 10 Gew.-% beträgt.
16. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-% Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C 11 D 11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C 11 D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, A2, 90/04 629 (HENKEL) 03 May 1990 (03.05.90), claims	1-3, 9-12
A	WO, A1, 90/01 536 (PATERSON, ZOCHONIS) 22 February 1990 (22.02.90), claims	1-3, 9-12
A	EP, A1, 0 352 135 (UNILEVER) 24 January 1990 (24.01.90), examples; claims	1-3, 9-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June 1993 (25.06.93)

Date of mailing of the international search report

25 August 1993 (25.08.93)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer:

Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 93/01151

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 11 D 11/04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 11 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art [*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO, A2, 90/04 629 (HENKEL) 03 Mai 1990 (03.05.90), Ansprüche.	1-3, 9-12
A	WO, A1, 90/01 536 (PATERSON, ZOCHONIS) 22 Februar 1990 (22.02.90), Ansprüche.	1-3, 9-12
A	EP, A1, 0 352 135 (UNILEVER) 24 Januar 1990 (24.01.90), Beispiele; Ansprüche.	1-3, 9-12
<p>[*] Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHNEIDUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
25 Juni 1993	25.06.93	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	SEIRAFI e.h.	

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
Bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 93/01151 SAE 7345B8

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der in obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentedokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visé ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentedokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
WO A1 9004629		DE A1 3835918 DK A1 717/91 DK A0 717/91 EP A2 364881 EP A3 364881 EP A1 536110 JP T2 4501129 TR A 24142 WO A2 9004629 WO A3 9004629	26-04-90 19-04-91 19-04-91 25-04-90 06-06-90 14-04-93 27-02-92 01-05-91 03-05-90 30-05-91
WO A1 9001536	22-02-90	AU A1 40492/89 AU B2 523755 EP A1 523776 EP A1 404865 GB A0 8818613 KR B1 9209044 NZ A 230218 PT A 91386	05-03-90 30-06-92 07-02-90 02-01-91 07-09-88 13-10-92 26-11-91 28-02-90
EP A1 352135	24-01-90	GB A0 8910087 AU A1 38838/89 AU B2 612504 BR A 8903627 GB A0 8916703 GB A1 221695 GB B2 2221695 HK A 532/92 IN A 170991 JP A2 3033199 KR B1 9200114 SG A 380/92 AU A1 33749/89 AU A1 33751/89 AU B2 611555 AU B2 611556 BR A 8902005 BR A 8902006 EP A1 339996 EP A1 331937 EP B2 339996 GB A0 8817386 IN A 169824 IN A 170472 JP A2 2041399 JP A2 2049100 KR B1 9200115 KR B1 9204442 ZA A 8903186 ZA A 8905578 GB A0 8810194 ZA A 8903191	21-06-89 25-01-90 11-07-91 13-03-90 06-09-89 14-02-90 12-02-92 24-07-92 27-06-92 13-02-91 09-01-92 04-09-92 02-11-89 23-01-90 13-06-91 05-12-89 10-04-90 02-11-89 24-01-90 07-07-93 24-08-88 28-12-91 28-03-92 09-02-90 19-02-90 05-04-92 26-12-90 27-03-91 02-06-88 26-12-90

